

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : **03-227622**

(43)Date of publication of application : **08.10.1991**

(51)Int.Cl.

B32B 15/06

(21)Application number : **02-023990**

(71)Applicant : **NIPPON STAINLESS STEEL CO LTD**

(22)Date of filing : **02.02.1990**

(72)Inventor : **WAKUI TAKEO**

(54) RUBBER-COATED STAINLESS STEEL PLATE

(57)Abstract:

PURPOSE: To improve anti-peeloff properties by applying a rubber layer on chromate-coated layer on the surface of a stainless steel plate.

CONSTITUTION: A rubber layer is applied on a chromate-coated layer whis is applied, partly or entirely, on one or both surfaces of a stainless steel plate. The main components of the rubber layer are fluorine rubber, silicone rubber, acrylonitrilebutadiene rubber, etc. These have a function as a microseal and are capable of sticking to the chromate-coated layer tightly. Thus a rubber- coated stainless steel plate having excellent anti-peeloff properties for the rubber layer can be obtained. This plate is best suited for a cylinder gasket of an automobile as a microseal or any other appropriate uses.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

⑬ 日本国特許庁(JP)

⑭ 特許出願公開

⑯ 公開特許公報(A)

平3-227622

⑮ Int. Cl.⁵

識別記号

庁内整理番号

⑰ 公開 平成3年(1991)10月8日

B 32 B 15/06

7148-4F

審査請求 未請求 請求項の数 3 (全5頁)

⑱ 発明の名称 ゴムコーティングステンレス鋼板

⑲ 特 願 平2-23990

⑳ 出 願 平2(1990)2月2日

㉑ 発 明 者 涌 井 健 男 新潟県上越市港町2-12-1 日本ステンレス株式会社直
江津研究所内

㉒ 出 願 人 日本ステンレス株式会 東京都新宿区本塩町8番地の2
社

㉓ 代 理 人 弁理士 広瀬 章一 外1名

明 細 書

1. 発明の名称

ゴムコーティングステンレス鋼板

2. 特許請求の範囲

(1) ステンレス鋼板の片面又は両面の一部或いは全面に施されたクロメート被膜層と、前記クロメート被膜層上にさらに設けられたゴム層とを有するゴムコーティングステンレス鋼板。

(2) 前記クロメート被膜層は、塗布型のクロメート被膜層であり、さらにその塗布量は、金属クロム換算で10~100 ng/cm²である請求項1記載のゴムコーティングステンレス鋼板。

(3) 前記塗布型クロメートがエマルジョン樹脂を含有するクロム-シリカ-有機樹脂系である請求項2記載のゴムコーティングステンレス鋼板。

3. 発明の詳細な説明

(産業上の利用分野)

本発明は、例えば自動車エンジン等のシリンダーガasketのマイクロシール用として使用するのに好適な、ゴム層の耐剥離性に優れたゴムコーテ

ィングステンレス鋼板に関する。

(従来の技術)

例えば自動車エンジン等のシリンダーガasketのマイクロシール用の材料は、高温・高圧下の条件で、ガス流体に侵されず、かつこれを汚染しないと同時に、圧力および温度に対して、十分な弾性や柔軟性を保ち、接合面からの漏れを生じないように必要な締付圧力を維持できるものでなければならぬ。従来は、このような材料として石棉繊維に適量の耐熱性充填材および結合材を加えた材料が主体をなしてきたが、最近天然黒鉛を主成分として成形した積層構造を有するグラファイトシートガasketが使用され始め、また極く最近では、金属薄板をそのまま使用するか或いは金属薄板を複数枚積層させて使用するメタルシートガasket(メタルガasket)が用いられ始めている。これらメタルガasketは鋼板やステンレス鋼板が主体となっており、今後益々発展が期待される。

一般的に、メタルガasketは、金属薄板をそ

のまま使用するか、2枚から数枚を積層させた構造で使用するが、その場合十分なシール性を保つため様々な手段が構想されている。先づ、薄銅板などの表面に耐熱塗料を塗布し、数ミクロンから10数ミクロンの強固な弾性膜を作る方法が挙げられる。特に銅板を積層させたガスケットを使用する場合には、積層した板同士の間からのシール漏れを防止するために、このような弾性膜の役をするいわゆる補助シールが必要である。

また、このような補助シールには、耐熱弾性塗料の塗布膜ばかりでなく、積層銅板間に軟銅板のような耐酸化耐腐食薄板をはさんだり、靱性の高い銅板に亜鉛や銅、ニッケル等の軟質金属を厚メッキする手段がある。

これらは、いづれもメタルガスケット板の強靱性と耐疲労特性とを損なわずにシール漏れを防止する役目を果たすもので、一般にマイクロシールとも呼ばれ、非常に重要な役割をしている。また、このマイクロシールは、ガスケット装置面を加工する際に生ずるカッター切削跡等のような微細な凹

修正等を行う機能を有する。また、塗装膜をつけたり、あるいは薄銅板を積層してそれらの間に塗布膜を挟む手段によれば、調整面圧が加えられることにより更に密着性を増し、シールを十分にすることができる。このように、補助手段であるマイクロシールは、シリンダー内の燃焼ガスの漏洩を阻止する他に、面圧調整を有利にするという目的をも兼ね備えた機能を有する。

また、このようなマイクロシールとして、近年では、

- ①ステンレス鋼板の表面に、亜鉛メッキまたは銅メッキを施し、その上層としてゴムコーティングを行う手段が、
- ②ステンレス鋼板の表面をダブルロール等により粗面化し、この上層にゴムコーティングを行う手段が、
- ③ステンレス鋼板の表面をサンドブラスト等により粗面化し、この上層にゴムコーティングを行う手段が、さらに
- ④銅板の表面に台弧状または弧状の頭部を有する

凸を埋め、シールをより良好にする効果がある。

このように、メタルガスケットとして用いられる銅板の表面に施される塗装膜や、軟質金属、或いは柔軟質シート等を前記銅板に完全に密着せしめることは非常に重要である。

また、自動車エンジン等のシリンダーヘッドは、シリンダー内の燃焼サイクルで強い圧力の変動サイクルを受けるから、ガスケットはこれに十分耐えるシール特性が発揮されねばならない。そのために、ガスケットはシリンダー内の燃焼圧力に耐える面圧でシリンダーとシリンダーヘッドとの間に締結・固定する必要がある、さらにその締付面圧は、シリンダーヘッドのガスケット全面にわたって適正な面圧に調整されねばならない。このように、締付面圧を均一に調整するには、耐熱弾性の良好な軟質塗膜を銅板間に挿入することが有効である。特に、メタルガスケット用銅板等では板厚のばらつきが多少存在しても、挿入弾性膜はガスケット全面にわたって面圧を均一に保つようにガスケット本体の部分的な面圧補強や、片締りの

微小突鍵爪を施し、その表面にマイクロシール塗布膜を施す手段（特開昭63-264201号公報）が、それぞれ知られている。

（発明が解決しようとする課題）

しかし、これらの公知手段では、耐剥離性に優れたゴムコーティングステンレス鋼板を得ることはできない。

すなわち、①の手段では、亜鉛メッキまたは銅メッキを行い、その上にゴムをコーティングする必要があり、製造コストの上昇を伴うため、望ましい手段であるとはいえない。

また、②の手段では、ステンレス鋼板に対するゴム層の密着力が不足し、マイクロシールとしては不十分である。

また、③に示す手段では、ステンレス鋼板にサンドブラストを行うために得られるステンレス鋼板の歪が大きくなってしまい、やはりガスケットのマイクロシールとして用いるには不適当である。

さらに、④に示す手段では、スクラッチの深さや微小突鍵爪の高さの管理がむずかしく、実際に

はその実施は容易ではない。

以上のように、従来の手段では、耐剥離性に優れたゴムコーティングステンレス鋼板を得ることはできなかったのである。

ここに、本発明の目的は、従来の欠点を克服し、かつゴム層の耐剥離性に優れたゴムコーティングステンレス鋼板、特に例えば自動車エンジン等のシリンダーガスケツト用鋼板のマイクロシール用として使用するのに好適な、ゴム層の耐剥離性に優れたゴムコーティングステンレス鋼板を提供することにある。

(課題を解決するための手段)

本発明者らは、上記課題を解決するため種々検討を重ねた結果、ステンレス鋼板の表面にクロメート被覆を行い、該クロメート被覆層上にゴム層をコーティングすることにより、耐剥離性に優れたゴムコーティングステンレス鋼板を得ることができることを知見した。そして、このような知見に基づいてさらに検討を重ねた結果、このようにして得たゴムコーティングステンレス鋼板はガス

(シラノール)が水素結合を増大させ密着性や耐スクラッチ性を向上させるためと考えられる。

なお、クロメート層を施す部位は、ゴムコーティング層の耐剥離性を改善・向上させたい部位とすればよく、このような観点からは、ステンレス鋼板の片面または両面の、一部或いは全面、すなわちステンレス鋼板表面のどのような部位でもよい。

なお、前記クロメート層は、塗布型クロメートであることが望ましく、塗布型クロメートの中でもエマルジョン樹脂を含有するクロム-シリカー有機樹脂系であることも望ましい。クロメート層中にシリカを単独分散させたものや、シリカとリン酸を含有したものと比較して、例えばアクリル系樹脂などの有機樹脂を含有するものは塗布を均一に行うことが可能であり、その結果としてクロメート皮膜内での耐凝集破壊性が向上し、良好な塗膜密着性が得られるからである。

また、その塗布量は、金属クロム換算で、 $10 \sim 100 \text{ mg/m}^2$ であることが望ましい。 10 mg/m^2 未満であるとゴム層のステンレス鋼板表面に対する密着

ケツトとして用いるのに極めて好適であることを知見して、本発明を完成した。

ここに、本発明の要旨とするところは、ステンレス鋼板の片面又は両面の一部或いは全面に施されたクロメート被膜層と、前記クロメート被膜層上にさらに設けられたゴム層とを有するゴムコーティングステンレス鋼板である。

また、上記の本発明において、前記クロメート被膜層は、例えばエマルジョン樹脂を含有するクロム-シリカー有機樹脂系の、塗布型のクロメート被膜層であり、さらにその塗布量は金属クロメート換算で $10 \sim 100 \text{ mg/m}^2$ であることが好適である。
(作用)

以下、本発明を作用効果とともに詳述する。

本発明においては、ステンレス鋼板とゴム層との間に、クロメート層を介在させる。ゴム層のステンレス鋼板に対する密着性を向上させるためである。クロメート層がゴム層の密着性を向上させることができる理由は明確ではないが、クロメート皮膜中のコロイダルシリカ中でも、 SiO_2 の Si-OH

力が不足し、一方 100 mg/m^2 超では、前記密着力は向上せず、むしろ曲げ等の加工に対して悪影響を及ぼすからである。また、当然のことながらコスト上昇を伴うことは言うまでもない。

そして、このクロメート層の表面にゴム層をコーティングする。ゴム層を構成する主成分としては、フッ素ゴム、シリコンゴムさらにはアクリロニトリルブタジエンゴム等を例示することができる。なお、フッ素ゴムとは、含フッ素オレフィン単独または共重合させて得られるゴム状物質であり、耐熱性、耐薬品性、耐老化性および耐寒性に優れ、油、燃料等に強い抵抗力を有する特殊用途のゴムである。具体的には、含フッ素アクリル酸エステル重合体、フッ化ビニリデン共重合体、含フッ素ケイ素ゴム、含フッ素ポリエステルゴム、含フッ素ジェン共重合体等を例示することができる。

すなわち、これらは、前述のように、マイクロシールとしての機能を有するとともに、クロメート層との密着力が良好なものである。

また、コーティング法としても、何ら制限を要するものではなく、例えばラテックス化して塗布する方法や高極性溶媒に溶解した塗料として塗布する方法等が例示される。

以上説明したように、本発明により、耐剥離性に優れたゴムコーティングステンレス鋼板を得ることができる。

さらに、本発明を実施例を用いて詳述するが、これはあくまでも本発明の例示であり、これにより本発明が限定されるものではない。

実施例

試料としてのステンレス鋼板(SUS301 H、板厚：0.25mm)の表面に塗布型クロメート(日本ペイント鋼製アロジンNRC-300)のクロメート処理を7～120mg/m²行った。

その後、前記クロメート処理被膜の上部に、ゴムコーティング層としてフッ素ゴムラテックスをバーコーターにて塗布し、焼成を行い被覆した。

このようにして得られたゴムコーティングステンレス鋼板である試料№1 ないし№5 について、

また、「ゴムの耐剥離性」は、ゴム層にステンレス板に達する、1mmマスの碁盤目状のキズをつけ130℃に加熱した自動車用ラジエター用クーラント液に48時間浸漬して、引き上げた後に前記キズ部を粘着テープで強性剥離を行いゴム層の剥離の程度で評価した。評価基準は、碁盤目部の残存数80超100 以下を○、碁盤目の残存数50超80以下を△、さらには50以下を×とした。

さらに、「総合評価」は、前記3項目の全てについて、○であるものを○、×が一つ以上あったものを×、前記以外のものを△とした。

加工部の密着性、ゴムの耐剥離性、および板形状を調査した。

また、比較例としてステンレス鋼板の表面にクロメート処理を行わずに、ダル仕上、またはサンドブラスト加工を行って、その後にゴム層としてのフッ素ゴムラテックスを前記と同様に被覆したものをそれぞれ試料№6 および試料№7 として、同様の調査を行った。

結果を第1表にまとめて示す。

なお、「板形状」は、試験に用いたステンレス板の圧延仕上後の平坦度を基準として、曲り、うねり、局部的なくぼみの有無を○(良)、×(不可)で二段階評価した。

また、「加工部の密着性」は、いわゆる密着曲げ、すなわち試料を180°折り曲げ、この折り曲げ部に粘着テープを貼り付け、これを剥がすことにより、密着性を評価した。また、評価基準は、ゴム層の剥離面積率が80%以上100%以下を○、50%以上80%未満を△、50%未満を×として評価した。

第1表

試料 №	ステンレスの 表面粗さ R _{max} (μm)	クロム 量 (mg/m ²)	板形 状	加工部の 密着 性	ゴムの 耐剥離 性	総合 評価	備 考
1	0.3	7	○	○	△	△	本 発 明 例
2	"	15	○	○	○	○	
3	"	50	○	○	○	○	
4	"	90	○	○	○	○	
5	"	120	○	△	○	△	
6	10	0*	○	○	×	×	比 較 例
7	8	0*	×	○	△	×	

(注)*は本発明の範囲外

第1表からも明らかなように、本発明により、ゴム層の耐剥離性に優れたゴムコーティングステンレス鋼板を得ることができることがわかる。

(発明の効果)

以上詳述したように、本発明により、例えば自動車エンジン等のシリンダーガスケットのマイクロシール用として使用するのに好適な、ゴム層の耐剥離性に優れたゴムコーティングステンレス鋼板を得ることができた。かかる効果を有する本発明

の意義は極めて著しい。

出願人 日本ステンレス株式会社

代理人 弁理士 広瀬章一（外1名）